

[12] 发明专利申请公开说明书

[21]申请号 95108426.7

[51]Int.Cl⁶

C08L 69/00

[43]公开日 1996年5月29日

[22]申请日 95.7.14

[30]优先权

[32]94.7.15 [33]JP[31]164110/94

[71]申请人 出光石油化学株式会社

地址 日本东京都

[72]发明人 野寺明夫 千叶治郎

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所

代理人 任宗华

权利要求书 2 页 说明书 19 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 聚碳酸酯树脂组合物

[57]摘要

这里公开了聚碳酸酯树脂组合物, 它包含 (A) 聚碳酸酯-聚硅氧烷共聚物和 (B) 聚碳酸酯树脂和 (C 具有形成细纤维能力、且平均分子量至少为 500, 000 的聚四氟乙烯, 其中, 组分 (A) 所含聚硅氧烷的量是基于组分 (A) 和 (B) 总量的 0.1—2.0% (重量)。树脂组合物具有优秀的阻燃性、热稳定性和流动性, 同时, 燃烧时可以阻止熔体滴落, 因此, 在办公室自动化机械和设备、电动和/或电子领域等应用领域中使用树脂组合物非常有利。

权 利 要 求 书

1. 一种聚碳酸酯树脂组合物, 包含 (A) 聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物、(B) 聚碳酸酯树脂和 (C) 具有形成细纤维能力、且平均分子量至少为 500, 000 的聚四氟乙烯, 其中, 组分 (A) 的量是基于组分 (A) 和 (B) 总量的 5—100% (重量), 组分 (B) 的量是基于组分 (A) 和 (B) 总量的 95—0% (重量), 组分 (A) 中所含聚有机硅氧烷的量是基于组分 (A) 和 (B) 总量的 0.1—2.0% (重量), 组分 (C) 的量是基于 100 份重的组分 (A) 和 (B) 的总量的 0.05—1.0 份重。

2. 根据权利要求 1 的聚碳酸酯树脂组合物, 这里, 组分 (A) 中所含聚有机硅氧烷的量是基于组分 (A) 和 (B) 总量的 0.5—1.5% (重量)。

3. 根据权利要求 1 的聚碳酸酯树脂组合物, 其中, 组分 (A) 的量是基于组分 (A) 和 (B) 总量的 10—100% (重量) 和组分 (B) 的量是基于组分 (A) 和 (B) 总量的 90—0% (重量)。

4. 根据权利要求 1 的聚碳酸酯树脂组合物, 其中, 组分 (C) 的量是基于 100 份重的组分 (A) 和 (B) 的总量的 0.1—0.5 份重。

5. 根据权利要求 1 的聚碳酸酯树脂组合物, 其中, 聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物是粘均分子量为 10, 000—40, 000 的嵌段共聚物。

6. 根据权利要求 1 的聚碳酸酯树脂组合物, 其中, 聚四氟乙烯的平均分子量为 500, 000—10, 000, 000。

7. 根据权利要求 1 的聚碳酸酯树脂组合物还包含选自无机填料、不同于组分 (A) 或组分 (B) 的合成树脂、高弹体、抗氧化剂、紫外吸收剂、润滑剂、脱模剂、抗静电剂和着色剂的至少一个成分。

说 明 书

聚碳酸酯树脂组合物

本发明涉及聚碳酸酯树脂组合物，更具体地说，它与有优良的热稳定性、流动性和阻燃性的聚碳酸酯树脂组合物有关。

聚碳酸酯树脂在机械强度、特别是冲击强度、电性质、透明度等方面极为优秀，广泛用于办公室自动化机械、电动和电子机械、汽车等许多领域。由办公室自动化机械、电动和电子机械领域所代表的上述某些应用领域要求具有阻燃性。

各种热塑性树脂中，聚碳酸酯被认为有高的氧指数，并且通常具有自熄火性。

但是，用于办公室自动化机械、电动/电子机械等领域的聚碳酸酯树脂要求具有按 UL 94 标准通常为 V—O 水平这样高的阻燃性。为了赋予聚碳酸酯树脂阻燃性，在聚碳酸酯树脂中要加入阻燃剂和/或阻燃剂辅助物。

另一方面，众所周知，聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物或聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物与聚碳酸酯树脂的混合物都有高于聚碳酸酯树脂自身的阻燃性。然而，单独的聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物的阻燃性不充分，因此，有一些已公开的与各种各样的阻燃剂结合使用的聚碳酸酯树脂组合物。（例如，参见日本专利申请公开 289059/1988、210462/1989、200862/1991、202465/1992 等）。

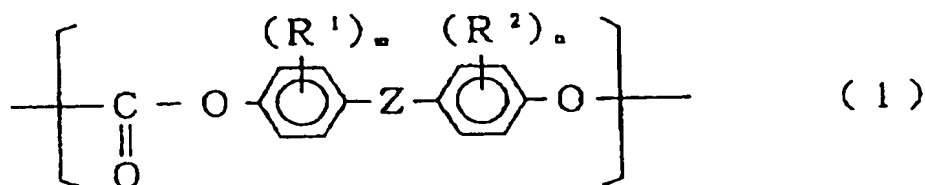
但是，在此之前已公开的先有技术的缺点是，当赋予聚碳酸酯高流动性时，燃烧时会引起熔体滴落。此外，掺有阻燃剂或溴化化合物的组合物也有热稳定性通常较差的缺陷。

在这些情况下，为了发展具有优秀的热稳定性和高流动能力的聚碳酸酯树脂组合物，本发明者进行了深入细致的研究和调查工作。

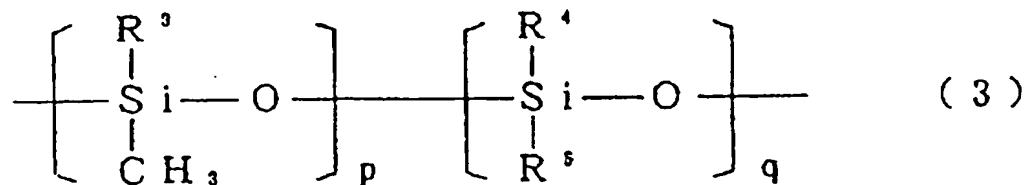
结果发现，只要组合物中聚有机硅氧烷的份额占到 0.1—2.0% (重量) 时，就能由聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物或聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物与聚碳酸酯树脂的混合物显示出最大的氧指数，而且上述组合物和一种特殊的聚四氟乙烯结合使用能够阻止燃烧时的熔体滴落，据此可获得具有目标性能的聚碳酸酯树脂组合物。本发明通过上述发现和资料而完成

本发明特别提供了一种聚碳酸酯树脂组合物，它包含：(A) 聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物，(B) 聚碳酸酯树脂和 (C)，具有形成细纤维能力，平均分子量至少为 500,000 的聚四氟乙烯。其中组分 (A) 的量为基于组分 (A) 和 (B) 总量的 5—100% (重量)，组分 (B) 的量为基于组分 (A) 和 (B) 总量的 95—0% (重量)，组分 (A) 中所含聚有机硅氧烷的量为基于组分 (A) 和 (B) 总量的 0.1—2.0% (重量)，组分 (C) 的量为基于 100 份重的组分 (A) 和 (B) 的总重的 0.05—1.0 份重。

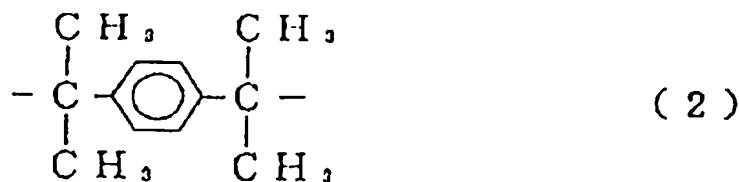
根据本发明，组分 (A) 是树脂组合物的成分之一，有种种适用的聚碳酸酯—聚有机硅氧烷共聚物(下文简称“PC—PDMS 共聚物”)作为组分 (A)。在它们当中，优选的共聚物是那些由具有通式 (1) 代表的重复单元的聚碳酸酯部分。



和具有通式(3)代表的重复单元的聚有机硅氧烷部分组成的共聚物,



这里, R¹ 和 R² 各是以氟原子、溴原子和碘原子为例的卤原子, 以甲基、乙基、丙基、异丙基、丁基 (如正丁基、异丁基、仲丁基和叔丁基)、戊基、己基、庚基和辛基为例的具有 1—8 个碳原子的烷基; m 和 n 各为 0—4 的整数, 当 m 是 2—4 时, R¹ 彼此可相同也可不同; 当 n 为 2—4 时, R² 彼此可相同可不相同。Z 是具有 1—8 个碳原子的亚烷基, 例如: 亚甲基, 亚乙基, 亚丙基、亚丁基、亚戊基和亚己基; 具有 2—8 个碳原子的亚烷基, 例如亚乙基、异亚丙基; 具有 5—15 个碳原子的亚环烷基, 例如亚环戊基和亚环己基; 亚环烷基, 例如亚环戊基和亚环己基; —SO₂—、—SO—、—S—、—O—、—CO—或由通式 (2) 或 (2') 代表的键。



这里, R³、R⁴ 和 R⁵ 各是氢原子; 具有 1—5 个碳原子的烷基, 如甲基、乙基、丙基、正丁基和异丁基或苯基; p 和 q 各是 0 或 1 或更大

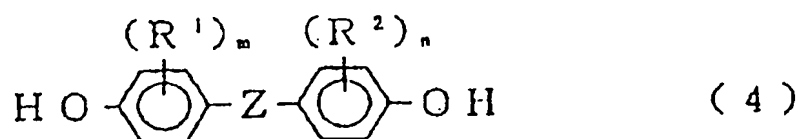
的整数。

PC (聚碳酸酯) 基的聚合度优选为 3—100, 聚有机硅氧烷基的聚合度优选为 2—500。

上述 PC—PDMS 共聚物是嵌段共聚物, 它由具有前述通式 (1) 代表的重复单元的 PC 部分和具有通式 (3) 代表的重复单元的聚有机硅氧烷部分组成, 而且它具有 10, 000—40, 000 的粘均分子量, 最好是 12, 000—35, 000。

PC—PDMS 共聚物可用下列步骤生产: 将预先制备的、构成聚碳酸酯部分的聚碳酸酯低聚物 (下文简称“PC 低聚物”) 及末端有活性基团的以聚二烷基硅氧烷 (例如聚二甲基硅氧烷 (PDMS), 聚二乙基硅氧烷、聚甲基苯基硅氧烷等等) 为代表的构成聚有机硅氧烷部分的聚有机硅氧烷溶于诸如二氯甲烷、氯苯和氯仿这样的溶剂中形成溶液; 将氢氧化钠水溶液与双酚 A 一起加到该溶液中; 通过用三乙胺或三甲基苄氯化铵作催化剂, 使该混合物发生界面缩聚反应, 也可以使用由日本专利公开 30108/1969 和 20510/1970 中所述工艺生产的聚碳酸酯—聚有机硅氧烷 (PC—PDMS) 共聚物。

具有通式 (4) 代表的重复单元的聚碳酸酯低聚物, 可方便地由溶剂法生产, 即由通式 (4) 代表的二元酚



(这里, R^1 、 R^2 、 z 、 m 和 n 各如前述定义) 与碳酸酯前体 (如光气) 或碳酸酯在熟知的酸受体和分子量调节剂的存在下在溶剂 (如二氯甲烷) 中反应而制成。

也就是说，上述 PC 低聚物可以在普遍熟知的酸受体和分子量调节剂的存在下通过二元酚与碳酸酯前体（如光气）的反应或通过二元酚与碳酸酯前体（如碳酸二苯酯）的酯基转移反应来制备。

有多种如上描述的通式 (4) 代表的适用的二元酚。具体地说，以 2, 2—双 (4—羟苯基) 戊烷 (双酚 A) 较好。作为不同于双酚 A 的二元酚可提及的有：双 (4—羟苯基) 烷烃、1, 1— (4—羟苯基) 甲烷、1, 1— (4—羟苯基) 乙烷、4, 4' —二羟基二苯、双 (4—羟苯基) 环烷烃、双 (4—羟苯基) 氧化物、双 (4—羟苯基) 硫醚、双 (4—羟苯基) 砜、双 (4—羟苯基) 亚砜、双 (4—羟苯基) 醚和双 (4—羟苯基) 酮。每一个都不同于双酚 A。作为不同于通式 (4) 代表的二元酚可提及的有氢醌。上述二元酚即可以单独使用也可以与它们中的至少一个结合使用。

碳酸酯化合物的实例包括二芳基碳酸酯（例如碳酸二苯酯）和二烷基碳酸酯（例如碳酸二甲酯和碳酸二乙酯）。

在本发明中可使用一般用于生产 PC 的任何种类的分子量调节剂，可用的分子量调节剂的实例包括一元酚，如苯酚、P—甲酚、对—叔丁基苯酚、对—叔辛基苯酚、对—异丙苯基苯酚和壬基酚。

用于生产 PDMS 共聚物的 PC 低聚物可以是含上述一种二元酚的均聚物，也可以是含至少二种不同的二元酚的共聚物，还可以是使用多官能芳族化合物与上述任何二元酚结合得到的热塑性无规支化的 PC。

其次，组分 (B) 是根据本发明的 PC 树脂组合物的成分之一，作为组分 (B) 的 PC 树脂没有特别限定，但是它能容易地通过二元酚与光气或碳酸酯的反应来产生。特别是，例如，它可以在普遍熟知

的酸受体和分子量调节剂的存在下，通过二元酚与碳酸酯前体（如光气）的反应或通过二元酚与碳酸酯前体（如碳酸二苯酯）的酯转移反应来产生。

生产组分（B）的二元酚可以相同也可以不同于通式（4）代表的化合物。作为组分（B）的PC树脂可以是由一种二元酚组成的均聚物，也可以是由至少二种二元酚组成的共聚物，还可以是用多官能芳族化合物与上述任何二元酚结合得到的热塑无规支化PC。

碳酸酯化合物的实例包括二芳基碳酸酯（如碳酸二苯酯）和二烷基碳酸酯（如碳酸二甲酯和碳酸二乙酯）。

在本发明中，能够使用任何种类的一般用于生产PC的分子量调节剂，可使用的分子量调节剂的实例包括一元酚，如苯酚、对甲酚、对叔丁基苯酚、对叔辛基苯酚，对异丙苯基苯酚和壬基酚。

关于组分（A）和组分（B）的混合量，组分（A）的混合量是基于组分（A）和（B）总量的5—100%，最好是10—100%（重量）。组分（B）的混合量是基于组分（A）和（B）总量的95—0%，最好是90—0%（重量）。组分（A）的混合量小于5%（重量）时，即组分（B）的混合量大于95%（重量）时，聚有机硅氧烷的分散性差，不能获得充分的阻燃性。另一方面，组分（A）和（B）的混合量在优选范围内，能够生产出具有令人满意的阻燃性的PC树脂组合物。

组分（A）中所含聚有机硅氧烷的量是基于组分（A）和（B）总量的0.1—2.0%，最好是0.5—1.5%（重量）。其量少于0.1%（重量）或高于2.0%（重量）将导致得不到充分的氧指数，也不能显示出目标阻燃性。其混合量在优选范围内，便能生产出具有满意的氧指数和优秀的阻燃性的PC树脂组合物。

作为本发明组分 (C) 的聚四氟乙烯 (以下简称 “PTFE”) 赋予 PC 树脂组合物以防止熔体滴落的效果, 使用具有形成细纤维能力的 PTFE 能给予其高阻燃性。组分 (C) 的平均分子量必须至少为 500, 000, 最好在 500000—10000000 之间, 在 1000000—10000000 之间更好。

组分 (C) 的混入量是基于 100 份组分 (A) 和 (B) 总重的 0.05—1.0, 最好是 0.1—0.5 份重。其量大于 1.0 份重不好, 因为它不仅对由 PC 树脂组合物生产的模制品的外观和抗冲击性产生不利影响, 而且当挤出组分时还会引起脉冲式的串形流出, 因而不能生产稳定的颗粒; 而其混合量低于 0.05% (重量) 时, 它不能充分地阻止熔体滴落。在其混合量的优选范围内, 既能防止熔体滴落又能产生目标组合物。

具有形成细纤维能力的 PTFE, 作为本发明的组分 (C) 没有特别限定, 可以使用由 ASTM 标准分类为 3—型的 PTFE, 特别以 Teflon 6—J (商品名, 由 Dupont—Mitsui Fluorochemicals Co., Ltd 生产), Polyflon D—1 和 Polyflon F—103 (商品名, 由 Daikin Industries Ltd 生产) 为代表。能够使用的不同于 3—型的 PTFE 的实例包括: Algoflon F5 (商品名, 由 MonTefluos Co., Ltd 生产) 和 Polyflon MPA FA—100 (商品名, 由 Daikin Industries Ltd. 生产)。

上述 PTFE 可与其它至少一种 PTFE 结合使用。

前述具有形成细纤维能力的 PTFE 可以通过比如在 0.07—7kg/cm²G (1—100psi) 压力下, 0—200℃ 温度, 最好是 20—100℃, 在过氧化二硫化钠、钾或铵的存在下, 在含水溶剂中聚合四氟乙烯而制成。

需要时，本发明的树脂组合物可与各种类型的无机填料和添加剂、除上述组分 (A)、(B) 和 (C) 之外的其它种类的合成树脂或高弹体等（以下简称组分 (D)）混合至不损害本发明目的程度。

作为以增加 PC 树脂组合物的机械强度和耐用年限为目的而掺入的前述无机填料或作为增充剂，可提及的有玻璃纤维 (GF)、碳纤维、玻璃珠、玻璃片、炭黑、硫酸钙、碳酸钙、硅酸钙，二氧化钛、氧化铝、二氧化硅、石棉、滑石、粘土、云母、粉状石英等；作为前述添加剂，可提及的有：受阻酚基、磷基（如含磷酸酯基）和磷酸酯基等抗氧化剂；苯并三唑基或二苯酮基等紫外线吸收剂；外润滑剂（如脂肪族羧酸酯、石蜡、硅油、聚乙烯蜡或类似物）；脱模剂；抗静电剂，着色剂等等。

其它种类合成树脂的实例包括：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、AS 树脂（丙烯腈—苯乙烯共聚物）、ABS 树脂（丙烯腈—丁二烯—苯乙烯共聚物）和聚（甲基丙烯酸甲酯）。高弹体的实例包括：异丁烯—异戊二烯橡胶、丁二烯—苯乙烯橡胶、乙丙橡胶和丙烯酸弹性体。

本发明的树脂组合物可以通过将上述组分 (A)、(B) 和 (C) 及必要时组分 (D) 混合，并捏合产生的胶料而制备。

上述混合和捏和可用常用的方法进行，如螺带式掺混器、Henschel 混合器、Banbury 混合器、鼓式拌合机、单螺杆挤出机、双螺杆挤出机，共捏和机或多螺杆挤出机，捏和时的加热温度常选择 240—320℃ 范围。

这样获得的 PC 树脂组合物可用各种常规模塑方法的任何一种模塑，例如注塑法、吹塑法、挤压模塑、压塑法、压延模塑、滚塑等，提供办公室自动化机械和设备的底盘的模制品和电动/电子领域的

模制品。

本发明能够提供具有极好的热稳定性和流动性，并且燃烧时能阻止熔体滴落的阻燃性聚碳酸酯树脂组合物，而且该组合物完全没有阻燃剂或溴化合物。因此根据本发明的 PC 树脂组合物用于办公室自动化机械和设备、电动和/或电子领域等的应用领域中是非常有利的。

本发明将参照制备实施例，对照实例和工作实施例得到更详细的描述，但是所有实例都不应认为是对本发明的限制。

制备实施例—1

[聚碳酸酯低聚物 (PC 低聚物—A) 的制备]

在 400 升 5% (重量) 的氢氧化钠水溶液中，溶解 60kg 双酚 A 制成双酚 A 的氢氧化钠水溶液。将这样制备的并保持于室温的双酚 A 的氢氧化钠水溶液和二氯甲烷分别以 138 升/小时和 69 升/小时的流速经由孔板通过一个具有 100mm 内径，10m 长的管式反应器，与这些液流相平行，光气以 10.7kg/hr 的流速通过该反应器，反应连续进行 3 小时。此管式反应器为双管结构，冷却水通过夹套以保持反应溶液的流出温度为 25°C，流出液的 pH 值控制在 10—11 的范围。静置如此得到的反应液，然后除去分层的水相，收集二氯甲烷相，再于充分搅拌下加入 170 升二氯甲烷，得到浓度为 317g/l 的 PC 低聚物。该 PC 低聚物的聚合度是 3—4。

制备实施例 2—1:

[活性聚二甲基硅氧烷 (PDMS—A) 的合成]

将 1483g 八甲基环四硅氧烷、96g1, 1, 3, 3—四甲基二硅氧烷

和 35g 86% (重量) 的硫酸一起混合, 混合物于室温搅拌 17 小时, 然后分出油相, 在分出的油相中加入 25g 碳酸氢钠, 再搅拌 1 小时。过滤后, 反应液在 150℃, 3mmHg 下减压蒸馏, 除去低沸点成分, 得到油状产品。

将 294g 如上得到的油状产物在 90℃ 加到 60g 2—烯丙基酚和 0.0014g 铂的混合物中, 该铂以氯化铂和醇化物的配位化合物形式存在。这样得到的混合物搅拌 3 小时, 同时, 温度保持在 90—115℃。反应产物用二氯甲烷萃取, 萃取物用 80% (重量) 甲醇水溶液洗 3 次, 以除去过量的 2—烯丙基苯酚。产物用无水硫酸钠干燥, 然后加热至 115℃, 真空下除去溶剂。

所到酚封端的 PDMS 由 NMR 测定有 30 个二甲基硅氧烷基的重复单元。

制备实施例 2—2:

[活性 PDMS—B 的制备]

重复制备实施例 2—1 的过程, 只是 1, 1, 3, 3—四甲基二硅氧烷的用量改为 18.1g, 得到的酚封端的 PDMS 由 NMR 测定有 150 个二甲基硅氧烷基的重复单元。

制备实施例 3—1:

[聚碳酸酯—聚二甲基硅氧烷 (PC—PDMS 共聚物 A₁) 的制备]

将 185g 在制备实施例 2—1 获得的活性 PDMS 溶解于 2 升二氯甲烷中, 此溶液再与 10 升制备实施例—1 中得到的 PC 低聚物混合。在此溶液中加入由 26g 氢氧化钠溶于 1 升水制成的溶液和 5.7ml 三乙胺, 混合物在室温下以 500rpm 的转速搅拌 1 小时进行反应。反应完成后, 加入由 600g 双酚 A 溶于 5 升 5.2% (重量) 氢氧化钠水溶

液制成的溶液, 8 升二氯甲烷和 81g 对—叔丁基苯酚, 该混合物在室温下以 500rpm 的转速持续搅拌 2 小时。反应完成后, 再加入 5 升二氯甲烷, 溶液用 5 升水、5 升 0.01N 氢氧化钠水溶液的碱、5 升 0.1N 盐酸水溶液的酸、再用 5 升水连续洗涤。最后除去二氯甲烷, 得到片形 PC—PDMS 共聚物。

制备实施例 3—2:

[PC—PDMS 共聚物 A₂ 的制备]

重复制备实施例 3—1 的过程产生片形 PC—PDMS 共聚物, 但对叔丁基苯酚的用量由 81g 改为 113g。

制备实施例 3—3:

[PC—PDMS 共聚物 A₃ 的制备]

重复制备实施例 3—1 的过程产生片形 PC—PDMS 共聚物, 但活性 PDMS—A 的用量由 185g 改为 42g, 另外, 对—叔丁基苯酚的用量由 81g 改为 113g。

制备实施例 3—4:

[PC—PDMS 共聚物 A₄ 的制备]

重复制备实施例 3—1 的过程产生片形 PC—PDMS 共聚物, 但用活性 PDMS—B 代替活性 PDMS—A, 而且对—叔丁基苯酚的用量由 81g 改为 113g。

在制备实施例 3—1 至 3—4 中获得的 PC—PDMS 共聚物 A₁—A₄, 都在 120℃ 干燥过夜, 然后用挤压机在 280℃ 制成颗粒, 得到的每种颗粒均需测定 PDMS 的链长和 PDMS 含量及粘均分子量 (M_v), 以评价共聚物的物理性质。测定方法如下说明, 测定结果列于表 1。

(1) PDMS 链长 (n: 二甲基硅烷氧基单元)

PDMS 链长由 ^1H -NMR 中 0.2ppm 处得到的二甲基硅氧烷的甲基峰与 2.6ppm 处得到的 PC-PDMS 键合部分的亚甲基峰的比值获得。

(2) PDMS 含量

PDMS 含量由 ^1H -NMR 中 1.7ppm 处得到的双酚 A 的异丙基中的甲基峰与 0.2ppm 处得到的二甲基硅氧烷的甲基峰的比值获得。

(3) 粘均分子量 (M_v):

该测定于 20°C 用此方法进行: 使用 Ubelhode 粘度计测定在二氯甲烷中的共聚物溶液的粘度, 以获得特性粘度 (η), (η) 用于由下式计算分子量 M_v

$$[\eta] = 1.23 \times 10^{-5} M_v^{0.83}$$

表 1

PC-PDMS 共聚物	PDMS 的 链长 (n)	PDMS 含量 (%重量)	粘均分子量 (M_v)
A ₁	30	4.0	20,000
A ₂	30	4.0	15,000
A ₃	30	1.0	15,000
A ₄	150	4.0	15,000

实施例 1—4 和对照实施例 1—6

将制备实施例 3—1 至 3—4 中得到的每种 PC—PDMS 共聚物 A₁—A₄ 和各自均可在市场上购到的聚碳酸酯树脂、PTFE 和作为碱金属盐的冰晶石 (Na₃AlF₆), 以表 2 中所示的任何比例混合, 得到的混合物用双螺杆排气挤出机 (由 Toshiba 机械有限公司生产, 型号: TEM—35B) 在 280°C 捏和成颗粒状。

原料细节如下:

(A) 聚碳酸酯 (PC) 树脂

B1: Idemitsu 聚碳酸酯 A 2200 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd 产品, Mv=21000)

B2: Idemitsu 聚碳酸酯 A 1500 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd 产品, Mv=15000)

(B) PTFE

C1: Algorlon F5 (MonTefluos Co., Ltd 产品, 具有形成细纤维的能力)

C2: Lublon L5 (Daikin Industries Ltd 的产品, 无形成细纤维能力)。

(C) 聚二甲基硅氧烷

D1: SH 200 (Dow Corning Toray Silicone Co., Ltd 的产品)

(D) 冰晶石

E1: Na₃AlF₆ (Aldrich Co., Ltd. 的产品)

表 2

	PC-PDMS 共聚物		聚碳酸酯树脂	
	种类	混合量(%重量)	种类	混合量(%重量)
实施例 1	A ₁	37.5	B ₁	62.5
实施例 2	A ₂	20.0	B ₂	80.0
实施例 3	A ₃	100.0	—	—
实施例 4	A ₄	12.5	B ₂	87.5
对照实施例 1	—	—	B ₂	100.0
对照实施例 2	A ₂	20.0	B ₂	80.0
对照实施例 3	—	—	B ₂	100.0
对照实施例 4	A ₂	2.0	B ₂	98.0
对照实施例 5	A ₂	75.0	B ₂	25.0
对照实施例 6	A ₂	20.0	B ₂	80.0
对照实施例 7	A ₃	100.0	—	—

* 简写的 Comp, 指的是“对照”

表 2 (续)

	PDMS 在 PC-PDMS/ PC 树脂中的含量 (%重量)	聚四氧乙烯		聚二甲基硅氧烷 (D ₁)	水晶石 (E ₁)
		种类	混合量 (%重量)	混合量 (%重量)	混合量 (%重量)
实施例 1	1.5	C ₁	0.05	—	—
实施例 2	0.8	C ₁	0.1	—	—
实施例 3	1.0	C ₁	0.3	—	—
实施例 4	0.5	C ₁	0.8	—	—
对照 * 实施例 1	0	C ₁	0.3	—	—
对照实施例 2	0.8	—	—	—	—
对照实施例 3	0	C ₁	0.3	1.0	—
对照实施例 4	0.08	C ₁	0.3	—	—
对照实施例 5	3.0	C ₁	0.3	—	—
对照实施例 6	0.8	C ₁	0.1	—	—
对照实施例 7	1.0	C ₁	0.3	—	0.4

* 简写的 Comp, 指的是“对照”

这样得到的颗粒在 120℃干燥 5 小时,然后在 280℃的模压温度和 80℃的塑模温度用注模机(由 Toshiba Machine Co., Ltd 生产,型号: IS 100EN)注模制备燃烧试验条。生成的条制成扁片(140mm×140mm×3.2mm)来评价表面外观,并用 Sumitomo Nestal N515/150 (Sumitomo Heavy Machinery Co., Ltd 的产品)在 300℃模压温度和 80℃塑模温度下评价长期耐热性。

为评价每个实施例和对照实施例所获得的试样的质量,需要测试氧指数、阻燃性,表面外观、长期耐热性和熔体流动指数,测试的方法如下说明,测试结果列于表 3。

(1) 氧指数

根据 JIS K 7201,氧指数由以下方法获得:火源由上方接近燃烧管中的样品,燃烧管中的氧/氮比例是变化着的,其最小的比例(在此比例下,燃烧应持续至少 3 分钟)便认作氧指数。

(2) 阻燃性

根据 UL 94 标准,即 Underwriters Laboratory Subject 94,将厚度各为 1.5mm 和 1.0mm 的样品进行垂直燃烧实验。

(3) 熔体流动指数

根据 JIS K 7210,熔体流动指数在 280℃、160kg 负载下测定

(4) 表面外观

在 300℃模压温度下塑模制备的扁片(140mm×140mm×3.2mm),用肉眼观察检查银条带。

(5) 长期耐热性

在 300℃模压温度下塑模制备的扁板(140mm×140mm×3.2mm)在高温炉 PHH—200(Tabai Co., Ltd 产品)中于 140℃静置 1000

小时，然后与刚刚塑模后（零时间隔）的塑模扁板依颜色差异（变黄指数差： ΔYI ）进行比较。变黄指数（YI）根据 JIS K 7105 测定（塑料光学性质的测试方法）。

表 3

	氧指数	阻燃性 (UL 94)		熔体流动指数 ($\times 10^{-2}$ ml/sec)	表面外观 (银条带)	长期耐热性 (ΔYI)
		厚度 1.5 mm	厚度 1.0 mm			
实施例 1	3 4	V - 0	V - 0	5. 8	No	10. 8
实施例 2	3 6	V - 0	V - 1	38. 9	No	11. 0
实施例 3	3 6	V - 0	V - 1	41. 4	No	10. 3
实施例 4	3 5	V - 0	V - 1	43. 5	No	11. 0
对照 *						
实施例 1	2 7	V - 2 *	V - 2 *	42. 1	No	11. 2
对照实施例 2	3 6	V - 2	V - 2	39. 0	No	11. 0
对照实施例 3	2 7	V - 2 *	V - 2 *	43. 5	No	11. 2
对照实施例 4	2 9	V - 2 *	V - 2 *	39. 5	No	11. 1
对照实施例 5	3 1	V - 2 *	V - 2 *	38. 5	No	10. 5
对照实施例 6	3 6	V - 2	V - 2	41. 5	No	10. 9
对照实施例 7	3 6	V - 0	V - 1	41. 0	Yes	17. 0

* Comp. 指“对照”

记号: V - 2 *, 质量达不到 V - 2

正如表 3 所示,高阻燃性从那些实例中获得,在那些实施例中,PDMS 在 PC—PDMS 共聚物/聚碳酸酯树脂中的含量是 0.1—2.0% (重量),同时 PTFE 含量为 0.05—1.0 份重。此外,极好的流动性从实施例 2—4 获得。

另一方面,期望的阻燃性没有从对照实施例 1—6 的任何一个获得,因为至少有一个本发明的必需成分没有得到满足。

换句话说,对照实施例 1 被否定是因为它的低氧指数和 1.5mm 和 1.0mm 厚的样品的阻燃性仅为 V—2 而不能接受。

对照实施例 2 是由于它缺乏 PTFE,且未达到 V—0,不能产生阻止熔体滴落的效果而被否定。

涉及到 PC 树脂和聚二甲基硅氧烷的混合物的对照实施例 3,显示了低氧指数,并且不能得到阻燃性。

可以理解,只有在使用了本发明的 PC—PDMS 共聚物的情况下,氧指数的改善才受到承认。

作为 PDMS 含量在描述范围外的例子出现的对照实施例 4 和 5,氧指数没有显示多少改善,于是不能得到期望的阻燃性。

作为使用了无形成细纤维能力的 PTFE 的例子出现的对照实施例 6,不能阻止熔体滴落,于是不能保证获得 V—0。

对照实施例 7,涉及到在实施例 3 (参考日本专利申请特公开 200862/1991) 的组合物中加入碱金属盐而获得的组合物。对照实施例 7 在原料 PC 聚合物和碱金属盐之间不能获得相容性,产生了银条带。进一步说,它的长期耐热性以及极端颜色变化较差。